

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-098035

(43)Date of publication of application : 10.04.2001

(51)Int.Cl.

C08F232/08

C08F 4/642

(21)Application number : 11-275076

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 28.09.1999

(72)Inventor : SAKAMOTO MASATO
TSUNOKAI YASUO**(54) NORBORNENE TYPE ADDITION COPOLYMER HAVING UNSATURATED BOND AND METHOD FOR PREPARING NORBORNENE TYPE ADDITION POLYMER****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of addition polymerizing (a) a norbornene type monomer having a carbon-carbon unsaturated bond in addition to a norbornene ring with high activity as in the case of (b) another norbornene type monomer such as 2-norbornene, and norbornene copolymers obtained by copolymerizing the monomer (a) at any ratio.

SOLUTION: Norbornene type monomers are polymerized with the use of a polymerization catalyst composed of (A) a compound of a group 10 transition metal in the periodic table having an alkyl group or an aryl group and a neutral electron donative monodentate ligand and (B) a Lewis acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.08.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-98035
(P 2 0 0 1 - 9 8 0 3 5 A)
(43) 公開日 平成13年4月10日(2001.4.10)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C08F232/08		C08F232/08	4J028
4/642		4/642	4J100

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全11頁)

(21) 出願番号 特願平11-275076

(22) 出願日 平成11年9月28日(1999.9.28)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 坂本 正人

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 角替 靖男

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不飽和結合を有するノルボルネン系付加共重合体及びノルボルネン系付加重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ノルボルネン環以外に炭素-炭素不飽和結合を有するノルボルネン系単量体 (a) を、2-ノルボルネンなどのそれ以外のノルボルネン系単量体 (b) と同様に高活性で付加重合する方法を提供すること、及び単量体 (a) を任意の割合で共重合したノルボルネン系付加共重合体を提供すること。

【解決手段】 アルキル基またはアリール基と、中性の電子供与性単座配位子とを有する周期表第10族遷移金属化合物 (A) とルイス酸 (B) とからなる重合触媒を用いて、ノルボルネン系単量体を重合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ノルボルネン環以外に炭素-炭素不飽和結合を有するノルボルネン系単量体(a)とノルボルネン環以外に炭素-炭素不飽和結合を有しないノルボルネン系単量体(b)との付加重合体であって、単量体(a)由来の繰返し単位含量が5~95モル%であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量がポリスチレン換算で1,000~1,000,000であることを特徴とする不飽和結合を有するノルボルネン系付加重合体。

【請求項2】 アルキル基またはアリール基と、中性の電子供与性単座配位子とを有する周期表第10族遷移金属化合物(A)とルイス酸(B)とからなる重合触媒を用いて、ノルボルネン系単量体を重合することを特徴とするノルボルネン系付加重合体の製造方法。

【請求項3】 中性の電子供与性単座配位子が周期表第15族または16族元素を含有するものである請求項2記載の製造方法。

【請求項4】 重合触媒が、前記第10族遷移金属化合物(A)とルイス酸(B)を混合した後、10℃以下で0.5分以上放置することにより調整されたものである請求項2又は3記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ノルボルネン環以外に炭素-炭素不飽和結合を有するノルボルネン系単量体(a)を任意の組成比で共重合した新規なノルボルネン系付加重合体及び、該共重合体の製造に適したノルボルネン付加重合体の新規な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ノルボルネン系付加重合体は、耐熱性、低吸水性、電気特性に優れ、近年、電気・電子部品用途の高分子材料として注目されているが、金属その他の材料との密着性が低いという問題があった。密着性を付与する方法としては、付加重合の際に、ノルボルネン環以外に炭素-炭素不飽和結合を有するノルボルネン系単量体(以下、単量体(a)ということがある)を重合した後、該不飽和基を変性して官能基を導入する方法が考えられるが、そのような不飽和結合を有する単量体(a)を任意の組成比で効率よく共重合する方法は未だ知られていない。

【0003】例えば、(1)特開平3-205408号公報、特開平4-63807号公報、及び国際公開WO95/14048号公報には、アルキル基やアリール基を有しないニッケルまたはパラジウム化合物と有機アルミニウム化合物からなる重合触媒が記載されており、特に、特開平3-205408号公報には、単量体(a)である5-ビニル-2-ノルボルネンおよび5-エチリデン-2-ノルボルネンの単独付加重合体が低収量で得られることが報告されているが、共重合体の製造に関し

ては、具体的な例が示されていない。

(2)WO95/14048、Makromol. Chem. Rapid Commun. 13, 455-459 (1992)、Macromolecules 29, 2755-2763 (1996)には、ニッケルまたはパラジウムの有機イオン錯体のみを用いて、ノルボルネン系単量体を重合する方法が記載されており、特に、Makromol. Chem. Rapid Commun. 13, 455-459 (1992)には、単量体(a)であるジシクロペンタジエンが低収率で重合することが記されているが、上記同様、共重合体を重合した例は報告されていない。

(3)WO96/23010、WO98/12022、WO98/47933などは、ニッケルまたはパラジウムに窒素、リンを有する中性の二座配位子を有する触媒がノルボルネン系単量体を重合することを報告しているが、単量体(a)を共重合した例は報告されていない。

【0004】本発明者らの検討によれば、上記の

(1)、(2)、(3)に記載されたいずれの重合触媒も、ジシクロペンタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどの単量体(a)と2-ノルボルネンなどのノルボルネン環以外に炭素-炭素不飽和結合を有しないノルボルネン系単量体(b)を共重合しようとする、重合活性が十分でないうえ、両者の共重合比が大きく異なるため、単量体(a)の重合体への導入率が極めて低く、任意の組成比で共重合することが困難であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第一の目的は、ノルボルネン環以外に炭素-炭素不飽和結合を有するノルボルネン系単量体(a)を任意の割合で共重合した新規なノルボルネン系付加重合体を提供することにある。また、第二の目的は、ノルボルネン環以外に炭素-炭素不飽和結合を有するノルボルネン系単量体(a)であっても、2-ノルボルネンなどのそれ以外のノルボルネン系単量体(b)と同様に高活性で付加重合する方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、ホスフィン類やピリジン類などの中性の単座配位子と、アルキル基またはアリール基を有する周期表第10族遷移金属化合物(A)をルイス酸(B)と混合することによって得られる重合触媒を用いて、ノルボルネン環以外に炭素-炭素不飽和結合を有するノルボルネン系単量体(a)を重合すると、極めて高活性で重合することを見出し、又、2-ノルボルネンなどの不飽和基を持たないノルボルネン系単量体(b)との共重合性に極めて優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】かくして本発明によれば、ノルボルネン環

以外に炭素-炭素不飽和結合を有するノルボルネン系単量体 (a) とノルボルネン環以外に炭素-炭素不飽和結合を有しないノルボルネン系単量体 (b) との付加重合体であって、単量体 (a) 由来の繰返し単位含量が5~95モル%であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量がポリスチレン換算で1,000~1,000,000であることを特徴とする不飽和結合を有するノルボルネン系付加重合体が提供される。さらに、本発明によれば、アルキル基またはアリール基と、中性の電子供与性単座配位子とを有する周期表第10族遷移金属化合物 (A) とルイス酸 (B) とからなる重合触媒を用いて、ノルボルネン系単量体を重合することを特徴とするノルボルネン系付加重合体の製造方法が提供される。

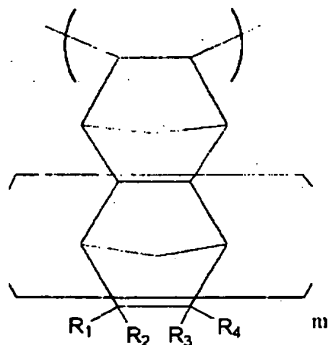
【0008】

【発明の実施の形態】 本発明の好ましい実施の形態について、以下に項目に分けて説明する。

【0009】 (ノルボルネン系付加重合体) 本発明におけるノルボルネン系付加重合体は、ノルボルネン環以外に炭素-炭素不飽和結合を有するノルボルネン系単量体 (a) 由来の繰返し単位を含有する共重合体であり、代表例として、一般式 (1)

【0010】

【化1】



(1)

【0011】 (式中、 R_1 は炭素-炭素不飽和結合を有する炭素数2~20のアルケニル基であるか、または R_1 と R_2 とが1つになって、炭素数1~20のアルキリデン基を形成していてもよい。 R_3 ~ R_4 は、水素原子または炭素数1~20の炭化水素基であり、 R_1 ~ R_4 の炭化水素基は、さらにハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子を含む官能基を有していてもよい。さらに、 R_1 と R_4 は、互いに結合して環を形成しても構わない。 m は0または1である。) で示される繰返し単位を含有する共重合体が挙げられる。本発明において、重合体全繰返し単位中の単量体 (a) 由来の繰返し単位の割合は、5モル%~95モル%であり、目的によって任意に選択することができるが、不飽和基に官能基を導入して機能を発現させるためには、10モル%~90モル%が好ましく、20モル%~80モ

ル%がより好ましい。

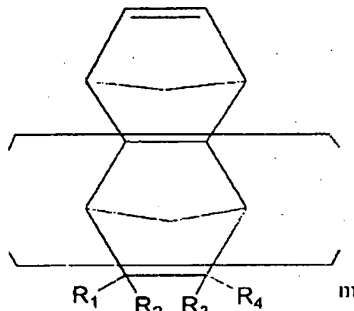
【0012】 本発明のノルボルネン系付加重合体の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) で1,000~1,000,000、好ましくは5,000~500,000である。 M_w が小さ過ぎると機械強度が低下し、大き過ぎると、溶液粘度が高くなり取り扱いが困難となる。

【0013】 本発明のノルボルネン系付加重合体は、単量体 (a) と単量体 (b) とを任意の組成で共重合することにより得られ、必要に応じて、さらに共重合可能なその他の単量体も共重合することができる。

【0014】 (ノルボルネン環以外に炭素-炭素不飽和結合を有するノルボルネン系単量体 (a)) 該付加重合体を得るために用いるノルボルネン環以外に炭素-炭素不飽和結合を有するノルボルネン系単量体 (a) は、例えば、一般式 (2)

【0015】

【化2】



(2)

【0016】 (式中、 R_1 ~ R_4 および m は、一般式 (1) と同一である。) で示され、一般式 (2) の m が0であるビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン類、 m が1であるテトラシクロ [4. 4. 1^{2,5}. 1^{7,10}. 0] -ドデカ-3-エン類に分類することができ、いずれの単量体も使用することができるが、共重合活性に優れるビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン類を用いるのが好ましい。

【0017】 単量体 (a) の具体例としては、例えば、5-メチリデンビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エチリデンビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ビニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-プロペニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンなどの炭素-炭素不飽和結合を直鎖状または分岐状置換基に有するビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン類；トリシクロ [4. 3. 1^{2,5}. 0] -デカ-3, 7-ジエン (すなわちジシクロペンタジエン)、5-シクロヘキセニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シクロペンテニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンなどの炭素-炭素不飽和結合を環状置換基に有するビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-

2. 1] ヘプト-2-エン類; トリシクロ [4. 3. 1² · 5, 0] -デカ-3-エン, 5-シクロヘキシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン, 5-シクロペンチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンなどの環状アルキル基を有するビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン類; テトラシクロ [4. 4. 1² · 5, 1⁷ · 1⁰, 0] -ドデカ-3-エン, 8-メチルテトラシクロ [4. 4. 1² · 5, 1⁷ · 1⁰, 0] -ドデカ-3-エン, 8-エチルテトラシクロ [4. 4. 1² · 5, 1⁷ · 1⁰, 0] -ドデカ-3-エンなどのテトラシクロ [4. 4. 1² · 5, 1⁷ · 1⁰, 0] -ドデカ-3-エン類など; 5-フェニルビシクロ [2.

〔0020〕 5-メトキシカルボニルピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-エトキシカルボニルピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニルピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-メチル-5-エトキシカルボニルピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、ピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エニル-2-メチルプロピオネート、ピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エニル-2-メチルオクタネート、ピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、5-ヒドロキシメチルピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5, 6-ジ(ヒドロキシメチル)ピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5, 5-ジ(ヒドロキシメチル)ピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-メトキシピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-エトキシピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-フェノキシピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5, 6-ジカルボキシピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-メトキシカルボニル-6-カルボキシピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エンなどの酸素原子を含む置換基を有するピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン類； 5-シアノピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、ピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸イミドなどの窒素原子を含む置換基を有するピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン類； 5-トリメチルシリルピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-トリメトキシシリルピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エンなどのケイ素を含む置換基を有するピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン類； 8-クロロテトラシクロ〔4. 4. 1² · 5, 1⁷ · 1⁰ · 0〕-ドデカ-3-エン、8-クロロメチルテトラシクロ〔4. 4. 1² · 5, 1⁷ · 1⁰ · 0〕-ドデカ-3-エン、8-p-クロロフェニルテトラシクロ〔4. 4. 1² · 5, 1⁷ · 1⁰ · 0〕-ドデカ-3-エンなどのハロゲン原子を含む置換基を有する8-メチリデンテトラシクロ〔4. 4. 1² · 5, 1

7. 1⁰. 0] -ドデカ-3-エン類;
 【0021】8-メトキシカルボニルテトラシクロ
 [4. 4. 1². 5. 1⁷. 1⁰. 0] -ドデカ-3-
 エン、8-エトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4.
 1². 5. 1⁷. 1⁰. 0] -ドデカ-3-エン、8-
 メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4.
 4. 1². 5. 1⁷. 1⁰. 0] -ドデカ-3-エン、
 8-ヒドロキシメチルテトラシクロ [4. 4.
 1². 5. 1⁷. 1⁰. 0] -ドデカ-3-エン)、8-
 -メトキシテトラシクロ [4. 4. 1². 5. 1⁷. 1⁰. 0] -ドデカ-3-エンなどの酸素原子を含む置換基を有するテトラシクロ [4. 4. 1². 5. 1⁷. 1⁰. 0] -ドデカ-3-エン類; 8-シアノテ
 トラシクロ [4. 4. 1². 5. 1⁷. 1⁰. 0] -ド
 デカ-3-エンなどの窒素原子を含む置換基を有するテ
 トラシクロ [4. 4. 1². 5. 1⁷. 1⁰. 0] -ド
 デカ-3-エン類; 8-トリメチルシリルテトラシク
 ロ [4. 4. 1². 5. 1⁷. 1⁰. 0] -ドデカ-3-
 エン、8-トリメトキシシリルテトラシクロ [4.
 4. 1². 5. 1⁷. 1⁰. 0] -ドデカ-3-エンな
 どのケイ素を含む置換基を有するテトラシクロ [4.
 4. 1². 5. 1⁷. 1⁰. 0] -ドデカ-3-エン類
 などがそれぞれ挙げられる。

【0022】(共重合可能なその他の単量体) 本発明に
 おいて用いることができる共重合可能なその他の単量体
 の具体例としては、例えば、シクロブテン、シクロペン
 テン、シクロヘキセン、シクロオクテンなどの特開昭6
 4-66216などに記載されている単環の環状オレフ
 イン系単量体; 1, 3-シクロヘキサジエン、1, 3-
 シクロオクタジエンなどの特開平7-258318など
 に記載されている環状共役ジエン系単量体; スチレ
 ン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-ク
 ロロスチレン、インデンなどのスチレン類; 1, 3-
 ブタジエン、イソブレンなどの鎖状共役ジエン; エチル
 ビニルエーテル、イソブチルビニルエーテルなどのビニ
 ルエーテル類; 一酸化炭素を挙げることができる。これ
 らの単量体は、それぞれ独立で、あるいは2種以上を組
 み合わせて用いることができる。

【0023】(重合触媒) 本発明において使用される重
 合触媒は、アルキル基またはアリール基と、中性の電子
 供与性単座配位子とを有する周期表第10族遷移金属化
 合物(A)とルイス酸(B)とからなる。ここで、中性
 の電子供与性単座配位子とは、該配位子が中心金属に対
 して一ヶ所で配位結合する配位子であって、キレート配
 位子を含まないものである。本発明においては、該触媒
 を用いることにより、ノルボルネン環以外に炭素-炭素
 不飽和結合を有するノルボルネン系単量体(a)と、ノ
 ルボルネン環以外に炭素-炭素不飽和結合を有しないノ
 ルボルネン系単量体(b)を任意の割合で、且つ、高収
 率で共重合することができ、得られる共重合体の分子量

も大きくなる。さらに、上記単量体(a)の単独重合体
 を重合する場合にも、従来の触媒よりも高収率で重合体
 が得られる。

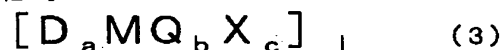
【0024】遷移金属化合物(A)

化合物(A)中の周期表第10族遷移金属化合物として
 は、ニッケル、パラジウム、白金が挙げられ、なかで
 も、重合活性という点で、ニッケル、パラジウムが好ま
 しい。

【0025】本発明に用いる遷移金属化合物(A)は、
 アルキル基またはアリール基と、中性の電子供与性単座
 配位子とを有する第10族遷移金属化合物であって、一
 般式(3)で示すことができる。

【0026】

【化3】



【0027】(式中、Mは周期表第10族の遷移金属化
 合物を示す。Dは中性の電子供与性単座配位子を示し、
 複数のDが互いに異なっても構わない。Qはアルキル基
 またはアリール基を示し、Xはアルキル基またはアリ
 ール基以外の陰イオン性配位子を示す。a、b、lは1~
 4の整数を示し、cは0~4の整数を示す。)

【0028】上記中性の電子供与性配位子は、遷移金属
 に一ヶ所で配位結合することができる中性の電子供与性
 化合物であれば、いかなるものでも使用することできる
 が、一般的には、周期表第15族または第16族元素を
 有する化合物が好ましい。周期表第15族元素として
 は、N、P、As、Sbなどが、第16族元素として
 は、O、S、Seなどが挙げられるが、なかでもN、
 P、O、Sが特に好ましい。

【0029】該中性の電子供与性配位子の具体例として
 は、Nを有する配位子としては、アミン類、ピリジン
 類、ニトリル類、アミド類、イソシアニド類などを、P
 を有する配位子としては、ホスフィン類、ホスフィナイ
 ト類、ホスファイト類などを、Oを有する配位子として
 は、酸素、水、一酸化炭素、エーテル類、エステル類、
 ケトン類などを、Sを有する配位子としては、スルホキ
 シド類、チオエーテル類、チオシアネート類などを、そ
 れぞれ挙げることができる。これらの配位子の中でも、
 ホスフィン類またはピリジン類が特に好ましい。ホスフ
 イン類の具体例としては、フェニルホスフィン、ジフェ
 ニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリブチル
 ホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、メチルジ
 フェニルホスフィン、ジシクロヘキシルホスフィン、ジ
 メチルフェニルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィ
 ン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、ト
 リブチルホスフィン、トリフルリルホスフィン、トリ(パ
 ラトルエン)スルホニル)ホスフィン、ジクロロエチルホ
 スフィン、クロロジフェニルホスフィン、テトラフェニ
 ルジホスフィン、などを挙げることができる。ピリジン

類としては、ピリジン、2-プロモピリジン、2-ベンジルピリジン、2-ベンゾイルピリジン、2, 3-ールチジン、2, 4-ールチジン、2, 5-ールチジン、2, 6-ールチジン、2, 6-ジメトキシピリジン、ピラジン、2, 3-ジエチルピラジン、ピリザジン、ピリミジン、キノリン、キナルジン、キナゾリン、キノキサリン、フェナジンなどを挙げることができる。

【0030】化合物(A)の、アルキル基とは、炭素数1~20の直鎖状、分岐状、環状の炭化水素基を示し、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-10プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる。さらに、酸素原子、窒素原子、珪素原子、ハロゲンを含む置換基を有する炭素数1~20の直鎖状、分岐状、環状の炭化水素基も含まれる。具体的には、ベンジル基、クロロメチル基、シアノメチル基、メトキシエチル基、ペンタフルオロシクロヘキシル基、トリメチルシリルメチル基などを挙げることができる。アリール基とは、炭素数6~20の芳香族基を示し、具体的にはフェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、t-ブチルフェニル基、クロロフェニル基、メトキシフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、メチルナフチル基、クロロナフチル基などを挙げることができる。

【0031】このような遷移金属化合物(A)の具体例を以下に挙げる。尚、化合物の例示中、Phはフェニル基、Meはメチル基、Etはエチル基、t-Buはtert-ブチル基、Cyはシクロヘキシル基、CNはシアノ基、Pyはピリジン、をそれぞれ表す。

Pd(Me)(Cl)(PPh₃)₂、Pd(Me)(Br)(PPh₃)₂、Pd(Me)(I)(PPh₃)₂、Pd(Me)(I)(PMePh₂)₂、Pd(t-Bu)(I)(PPh₃)₂、Pd(Ph)(I)(PPh₃)₂、Pd(Ph)(I)(PMePh₂)₂、Pd(Ph)(I)(Py)₂、Pd(Et)(Br)(PCy₃)₂、Pd(Ph)(Cl)(MeCN)₂、Pd(Ph)(Cl)(PhCN)₂、Pd(Ph)(I)[P(OMe)₃]₂、[Pd(Me)(Cl)(PPh₃)]₂、[Pd(Me)(Cl)(Py)]₂、[Pd(Me)(Cl)(MeCN)]₂、[Pd(Me)(Cl)(PhCN)]₂、[Pd(Me)(Cl)(PCy₃)]₂、Ni(Me)(Cl)(PPh₃)₂、Ni(Ph)(I)(PPh₃)₂、Ni(Ph)(I)(Py)₂、Ni(Et)(Br)(PCy₃)₂、Ni(Ph)(Cl)(MeCN)₂、Ni(Ph)(Cl)(PhCN)₂、Ni(Ph)(I)[P(OMe)₃]₂、[Ni(Me)(Cl)(PPh₃)]₂、[Ni(Me)(Cl)(Py)]₂、[Ni(Me)(Cl)(MeCN)]₂、[Ni(Me)(Cl)(PhCN)]₂、[Ni

(Me)(Cl)(PCy₃)]₂などを挙げることができる。

【0032】遷移金属化合物(A)は、(1)中性の単座配位子を有する第10族遷移金属化合物に、アルキル化剤またはアリール化剤を反応させてアルキル化またはアリール化させる方法、(2)アルキル基又はアリール基と二座以上の配位子を有する第10族遷移金属化合物に、中性の電子供与性単座配位子を反応させて配位させる方法、(3)中性の電子供与性単座配位子以外の二座以上10の中性配位子のみを有し、アルキル基またはアリール基を有しない第10族遷移金属化合物に、電子供与性単座配位子とアルキル化剤またはアリール化剤を反応させる方法、により得ることができる。ここで、二座以上の配位子とは、中心金属に対して2ヶ所以上で、配位結合する中性の配位子である。

【0033】また、上記方法以外の公知の方法により合成され、単離精製された該遷移金属化合物を使用することもできる。

【0034】上記(1)の方法で使用される中性の電子供与性単座配位子を有する第10族遷移金属化合物は、上記一般式(3)のbが0である化合物であり、具体的例としては、Pd(Cl)₂(PPh₃)₂、Pd(I)₂(Py)₂、Pd(OCOCH₃)₂(Py)₂、Pd(Cl)₂(PhCN)₂、Pd(PPh₃)₄、Ni(Br)₂(PPh₃)₂、Ni(I)₂(Py)₂、Ni(Cl)₂(PhCN)₂、Ni(PPh₃)₄などを挙げることができる。

【0035】使用するアルキル化剤およびアリール化剤は、アルキル基またはアリール基を有する周期表第1、2、12、13、14族有機金属化合物を挙げることができる。なかでも、有機リチウム、有機マグネシウム、有機亜鉛、有機アルミニウム、有機スズが好ましく、有機リチウム、有機アルミニウム、有機スズが特に好ましい。

【0036】有機リチウムとしては、n-ブチルリチウム、メチルリチウム、フェニルリチウムなどを挙げることができる。有機マグネシウムとしては、ブチルエチルマグネシウム、ブチルオクチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、エチルマグネシウムクロリド、n-ブチルマグネシウムクロリド、アリルマグネシウムブロミドなどを挙げることができる。有機亜鉛としては、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジフェニル亜鉛などを挙げることができる。有機アルミニウムとしては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、メチルアルミノキサンなどを挙げることができる。有機スズとしては、テトラメチルスズ、テトラ(n-ブチル)スズ、テトラフェニルスズなどを挙げることができる。アルキル化剤またはアリール化剤の添加

量は、第10族遷移金属化合物に対して、0.1~100倍が好ましく、0.2~50倍がより好ましく、0.5~20倍が特に好ましい。添加量が0.1倍以下では重合活性が向上せず、100倍以上であると、副反応が起こりやすくなる。

【0037】また、上記(2)の方法で使用されるアルキル基又はアリール基を有する第10族遷移金属化合物は、一般式(3)のDが中性の二座以上の配位子である化合物であり、例えば、ジエン配位子を挙げることができる。

【0038】具体例を挙げると、プロモ(メチル)(アレン)パラジウム、クロロ(フェニル)(アレン)パラジウム、クロロ(4-ニトロフェニル)(アレン)パラジウム、クロロ(3-ヒドロキシフェニル)(アレン)パラジウム、プロモ(4-フルオロフェニル)(1,1-ジメチルアレン)パラジウム、ヨード(4-メトキシフェニル)(1,1-ジメチルアレン)パラジウム、クロロ(t-ブチル)(1,2-ブタジエン)パラジウム、ヨード(3-メトキシフェニル)(1,2-ブタジエン)パラジウム、ヨード(2-メトキシフェニル)(1,2-ブタジエン)パラジウム、クロロエチル(1,3-ブタジエン)パラジウム、クロロ(2-シアノフェニル)(1,3-ブタジエン)パラジウム、プロモ(2-メトキシフェニル)(1,2-ペンタジエン)パラジウム、プロモ(3-ヒドロキシフェニル)(1,3-ペンタジエン)パラジウム、クロロ(メチル)(1,4-ペンタジエン)パラジウム、プロモエチル(イソブレン)パラジウム、プロモエチル(シクロペンタジエン)パラジウム、ヨード(フェニル)(テトラフェニルシクロブタジエン)パラジウム、クロロ(2-メチルフェニル)(1,3-シクロヘキサジエン)パラジウム、クロロ(フェニル)(1,4-シクロヘキサジエン)パラジウム、クロロ(4-メチルフェニル)(1,4-シクロヘキサジエン)パラジウム、ジクロロ(1,5-シクロオクタジエン)パラジウム、クロロ(メチル)(1,5-シクロオクタジエン)パラジウム、クロロエチル(1,5-シクロオクタジエン)パラジウム、プロモ(メチル)(ノルボルナジエン)パラジウム、クロロエチル(エチリデンノルボルネン)パラジウム、ジクロロ(ジシクロペンタジエン)パラジウム、

【0039】クロロ(メチル)(アレン)ニッケル、プロモ(4-メトキシフェニル)(アレン)ニッケル、プロモ(4-ニトロフェニル)(1,1-ジメチルアレン)ニッケル、クロロ(4-メチルフェニル)(1,2-ブタジエン)ニッケル、ジクロロビス(1,3-ブタジエン)ニッケル、クロロ(3-ヒドロキシフェニル)(1,2-ペンタジエン)ニッケル、クロロ(フェニル)(1,3-ペンタジエン)ニッケル、プロモ(3-フルオロフェニル)(1,3-ペンタジエン)ニッケル、ヨード(2-シアノフェニル)(1,4-ペンタジ

エン)ニッケル、プロモ(3-メトキシフェニル)(イソブレン)ニッケル、クロロ(フェニル)(シクロペンタジエン)ニッケル、クロロ(4-ニトロフェニル)(テトラフェニルシクロブタジエン)ニッケル、クロロ(2-メチルフェニル)(1,3-シクロヘキサジエン)ニッケル、クロロ(メチル)(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル、クロロ(2-シアノフェニル)(ノルボルナジエン)ニッケル、クロロ(3-メチルフェニル)(ビニルノルボルネン)ニッケル、クロロ(3-シアノフェニル)(エチリデンノルボルネン)ニッケル、クロロ(メチル)(ジシクロペンタジエン)ニッケルなどが挙げられる。

【0040】上記遷移金属化合物と反応させる中性の電子供与性単座配位子は、前述の遷移金属化合物(A)の項で説明した配位子を使用する。中性の電子供与性単座配位子の添加量は、第10族遷移金属化合物に対して、0.1~100倍が好ましく、0.2~50倍がより好ましく、0.5~20倍が特に好ましい。添加量が0.1倍以下では重合活性が向上せず、100倍以上であると、副反応が起こりやすくなる。

【0041】本発明においては、上記(3)の方法で使用される遷移金属化合物は、一般式(3)のbが0で、Dが中性の二座以上の配位子である化合物である。具体例としては、ジクロロ(アレン)パラジウム、ジプロモ(1,1-ジメチルアレン)パラジウム、ジクロロ(1,2-ブタジエン)パラジウム、ジクロロ(1,3-ブタジエン)パラジウム、ジクロロ(1,2-ペンタジエン)パラジウム、ジプロモ(1,3-ペンタジエン)パラジウム、ジクロロ(1,4-ペンタジエン)パラジウム、ジプロモ(イソブレン)パラジウム、ジプロモ(シクロペンタジエン)パラジウム、ジヨード(テトラフェニルシクロブタジエン)パラジウム、ジクロロ(1,3-シクロヘキサジエン)パラジウム、ジクロロ(1,4-シクロヘキサジエン)パラジウム、ジクロロ(1,5-シクロオクタジエン)パラジウム、ジプロモ(ノルボルナジエン)パラジウム、ジクロロ(ビニルノルボルネン)パラジウム、ジクロロ(エチリデンノルボルネン)パラジウム、ジクロロ(ジシクロペンタジエン)パラジウム、ジクロロ(アレン)ニッケル、ジプロモ(1,1-ジメチルアレン)ニッケル、ジクロロ(1,2-ブタジエン)ニッケル、ジクロロ(1,3-ブタジエン)ニッケル、ジクロロ(1,2-ペンタジエン)ニッケル、ジプロモ(1,3-ペンタジエン)ニッケル、ジクロロ(1,4-ペンタジエン)ニッケル、ジプロモ(イソブレン)ニッケル、ジプロモ(シクロペンタジエン)ニッケル、ジヨード(テトラフェニルシクロブタジエン)ニッケル、ジクロロ(1,3-シクロヘキサジエン)ニッケル、ジクロロ(1,4-シクロヘキサジエン)ニッケル、ジクロロ(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル、ジプロモ(ノルボルナジエン)ニッケル

ル、ジクロロ（ビニルノルボルネン）ニッケル、ジクロロ（エチリデンノルボルネン）ニッケル、ジクロロ（ジシクロペンタジエン）ニッケル、などが挙げられる。

【0042】反応させるアルキル化剤またはアリール化剤は、(1)の項と同じものを使用することができる。中性の電子供与性単座配位子は、前述の遷移金属化合物(A)の項と同じものを使用することができる。反応させる順序は特に規定さず、添加する量は(1)および(2)の項と同様である。

【0043】(1)乃至(3)の方法で合成後、反応生成物を単離生成しても、しなくても、高活性を示す。すなわち、遷移金属に結合していないアルキル化剤またはアリール化剤や、中性の電子供与性単座配位子が混在していても、いなくとも構わない。

【0044】ルイス酸(B)

本発明で用いられるルイス酸(B)は、上記化合物(A)と相互作用して、重合触媒として活性化させるために用いられ、B、Al、Ti、Zn、Ge、Sn、Sbから選ばれる金属元素を有する化合物が好ましく、活性化の点から、上記の金属元素と直接結合するハロゲン原子または酸素原子を少なくとも1つ有する化合物、具体的には、上記金属元素を有する、ハロゲン化物、アルコキシド化合物、アリールオキシド化合物、水酸化物、及び酸化物が好ましい。この中には、有機アルミニウムと水の反応物、すなわちアルミノキサンも含まれる。

【0045】これらの化合物のなかでも、取扱いの容易さから、B、Al、Tiを有する化合物が特に好ましい。具体的には、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素などのハロゲン原子を有するホウ素化合物；トリエトキシホウ素などのアルコキシ基またはアリールオキシ基を有するホウ素化合物；ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、三塩化アルミニウムなどのハロゲン原子を有するアルミニウム化合物；メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン、クロロアルミノキサンなどのアルミノキサン類；トリエトキシアリミニウム、トリフェノキシアリミニウムなどのアルコキシ基またはアリールオキシ基を有するアルミニウム化合物；水酸化アルミニウムなどの水酸基を有するアルミニウム化合物；塩化チタン(IV)、臭化チタン(IV)などのハロゲン原子を有するチタン化合物；テトライソプロポキシチタン、トリメトキシモノクロリド、ジエトキシチタンジクロリドなどのアルコキシ基またはアリールオキシ基を有するチタン化合物；ヒドロキシチタントリクロリド、水酸化チタンなどの水酸基を有するチタン化合物を挙げることができる。

【0046】上記化合物は、水、エーテル、エステル、カルボン酸などが配位した錯体を使用することもできる。具体的には三フッ化ホウ素2水和物、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体、三フッ化ホウ素テトラヒドロ

フラン錯体、三フッ化ホウ素酢酸(1:2)錯体、三塩化ホウ素メチルサルファイド錯体、塩化アルミニウム水和物、塩化チタン(IV)テトラヒドロフラン錯体を挙げることができる。

【0047】(重合方法) 重合反応において、遷移金属化合物(A)とルイス酸(B)の使用割合は、各種の条件により適宜に選択することができるが、通常は、モル比で(A)/(B)が、1/0.5~1/10, 000、好ましくは1/0.8~1/5, 000、より好ましく、1/1~1, 000である。重合反応は、ノルボルネン系単量体、遷移金属化合物(A)、ルイス酸

(B)の三者を混合することにより開始される。混合する順序は特に限定されず、(A)と(B)の混合物をノルボルネン系単量体と添加して混合してもよいし、ノルボルネン系単量体と(A)の混合物に(B)を添加して混合してもよく、また、その逆でもよいが、触媒成分(A)と(B)を混合した後に、10℃以下に0.5分間以上放置するのが好ましく、5℃以下に0.5分間以上放置するのがより好ましい。低温で(A)と(B)を混合して反応させ、低温で一定時間放置した方が、安定な触媒系となり、重合活性が向上して比較的分子量の大きい重合体を得やすく、また、単一ピークの子量分布を有する重合体を得やすいからである。

【0048】ノルボルネン系単量体に対する触媒の割合は、モル比で(重合触媒中の遷移金属:ノルボルネン系単量体)で、通常1:100~1:2,000, 000、好ましくは1:500~1,000, 000、より好ましくは1:1,000~1:500, 000である。触媒量が多すぎると触媒除去が必要な場合にその操作が困難となり、少なすぎると十分な重合活性が得られない。

【0049】本発明においては、重合反応を無溶媒で行ってもよく、溶媒中で重合しても構わない。溶媒を用いる場合には、重合に影響しない溶媒であれば、特に限定されないが、工業的に汎用なものが好ましい。このような溶媒としては、具体的には、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、ビシクロヘプタン、トリシクロデカン、ヘキサヒドロインデンシクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリルなどの含窒素炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル；ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン溶媒などの溶媒を使用することができるが、これらの溶媒の中でも、芳香族炭化水素や脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素が好ましい。

【0050】重合を溶媒中で行う場合には、ノルボルネン系単量体の濃度は、溶液中1~50重量%が好ましく、2~45重量%がより好ましく、5~40重量%が特に好ましい。単量体の濃度が1重量%以下の場合は生産性が悪く、50重量%以上の場合は重合後の溶液粘度が高すぎて、その後の取り扱いが困難となる。

【0051】重合温度は特に制限はないが、一般には、-30℃~200℃、好ましくは0℃~180℃である。重合時間は、1分間~100時間で、特に制限はない。

【0052】さらに、得られるノルボルネン系重合体の分子量を調整する方法としては、水素またはエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィン類、4-メチル-1-ペンテンなどの二、三、四置換オレフィン類等をノルボルネン系単量体に対して適量添加することにより行うか、遷移金属化合物(A)及びブリス酸(B)の使用量、重合温度を目的に応じて選択して行うこともできる。また、重合停止は、アルコールなどの重合停止剤を触媒に対して過剰量加えることによって行うことができる。

【0053】(変性反応)本発明において得られるノルボルネン系付加共重合体は、炭素-炭素不飽和結合を有するので、例えば、特開平6-172423記載の方法により、エポキシ基、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、アシル基、スルホン基などの官能基を導入することができる。導入する官能基の量は、ノルボルネン環以外に炭素-炭素不飽和結合を有する単量体(a)の共重合比によって制御することができる。

【0054】

【実施例】以下に、実施例、及び比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

(1)分子量は、クロロホルムを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算値として測定した。

(2)重合体の単量体組成比は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにより測定した。

(3)重合体へのエポキシ基導入率は、赤外吸収スペクトル及び $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにより測定した。

(4)誘電率はJIS K6911にしたがって、1MHzで測定した。

(5)吸水率は、JIS K7209にしたがって、キャスト法により製造した直径50mm、厚さ3mmの円盤形の試験片を用いて測定した。

(6)金属との密着性は、銅つきシリコンウエハーに作製したキャストフィルムをJIS K5400にしたがって、基盤目試験を行って評価した。

尚、実施例中の【部】及び【%】は、特に断りがない限り、重量基準である。

【0055】[実施例1]

(重合)攪拌機付きガラス反応器に、Pd(Ph)

(I) (PPh₃)₂ 0.1部を加え、続いてジクロロメタン50部及びシクロヘキササン200部を加え溶解した。これに、ジシクロペンタジエン(DCP)9.2部と2-ヘキシル-5-ノルボルネン(HNB)15.8部を加え、-10℃に冷却した。続いて、アルミニウム分が9.1%であるメチルアルミノキサン/トルエン溶液22.4部を添加して-10℃から0℃の温度範囲で20分攪拌した後、室温で3時間重合反応を行った。反応終了後、重合反応液を多量の塩酸性イソプロパノールに注いでポリマーを完全に析出させ、濾別洗浄後、80℃で20時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は22.9部で、分子量(ポリスチレン換算)は、数平均分子量(Mn)=63,900、重量平均分子量(Mw)=282,300であった。重合体中のDCP/HNB組成比は、68/32(モル/モル)であった。

【0056】(エポキシ変性)得られたDCP/HNB共重合体5部をトルエン160部に溶解し、続いてm-クロロ過安息香酸4部を加えて、90℃で3時間反応させた。その後、反応液を多量のイソプロパノールに注いでポリマーを完全に析出させ、濾別洗浄後、40℃で20時間減圧乾燥した。不飽和結合のエポキシ変性率は100%であった。

(キャスト膜)得られたエポキシ変性重合体5部をキシレン45部に溶解し、スピナーを使用して銅つきシリコンウエハー上に塗布したのち、90℃で1時間加熱して、厚さ40 μm のクラックのないフィルムを作製した。誘電率は2.8、吸水率は0.08%で、金属密着性は良好であった。

【0057】[実施例2]

(重合)ジシクロペンタジエン(DCP)9.2部と2-ヘキシル-5-ノルボルネン(HNB)15.8部のかわりに、ジシクロペンタジエン(DCP)14.0部と2-ヘキシル-5-ノルボルネン(HNB)8.1部を加えた以外は、実施例1と同様な実験を行った。得られた重合体の収量は19.1部で、分子量(ポリスチレン換算)は、Mn=113,900、Mw=190,200であった。重合体中のDCP/HNB組成比は、38/62(モル/モル)であった。

(エポキシ変性)実施例1と同様にして、エポキシ変性を行った。不飽和結合のエポキシ変性率は100%であった。

(キャスト膜)実施例1と同様にして、クラックのない厚さ40 μm のキャスト膜を作製した。誘電率は2.5、吸水率は0.05%で、金属密着性は良好であった。

【0058】[実施例3]攪拌機付きガラス反応器に、トリフェニルホスフィン0.04部を加え、続いてジクロロメタン50部に溶解したクロロメチル(1,5-シ

クロオクタジエン)パラジウム0.04部添加した。次にシクロヘキサン200部に溶解したジシクロペンタジエン(DCP)6部と2-ノルボルネン(NB)10部を加えた。最後に24.4wt%エチルアルミニウムジクロリド/シクロヘキサン溶液7.8部を添加して50℃で重合反応を行った。2時間反応後、重合反応液を多量のイソプロパノールに注いでポリマーを完全に析出させ、濾別洗浄後、80℃で40時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は15.5部で、分子量(ポリスチレン換算)は、 $M_n=3,700$ 、 $M_w=16,800$ であった。重合体中のDCP/NB組成比は、29/71(モル/モル)であった。

【0059】[実施例4]ジシクロペンタジエン6部と2-ノルボルネン10部をジシクロペンタジエン10部と5-ヘキシル-2-ノルボルネン(HNB)13.4部に代え、24.4wt%エチルアルミニウムジクロリド/シクロヘキサン溶液7.8部をメチルアルミノキサン/トルエン溶液(9.1wt%A1)に代えた以外は、実施例3と同様にして重合を行った。得られた重合体の収量は23.0部で、分子量(ポリスチレン換算)は、 $M_n=273,000$ 、 $M_w=779,400$ であった。重合体中のDCP/HNB組成比は、50/50(モル/モル)であった。

【0060】[実施例5]ジシクロペンタジエン6部と2-ノルボルネン10部をジシクロペンタジエン20部に代えた以外は、実施例3と同様にして重合を行い、ジシクロペンタジエンの単独重合体を得た。重合反応中白色の重合体が析出した。得られた重合体の収量は20部、収率は100%であり、従来の触媒を用いた場合の3倍以上の収率であった。また、該重合体は一般溶媒には溶解しなかった。

【0061】[比較例1]

(エポキシ変性)実施例5で得られたジシクロペンタジエン単独重合体を用いて、実施例1と同様にして、エポキシ変性を行った。不飽和結合のエポキシ変性率は100%であった。

(キャスト膜)実施例1と同様にして、キャスト膜の作製を試みたが、膜には無数のクラックが入り、誘電率、吸水率の測定はできなかった。

【0062】[実施例6]攪拌機付きガラス反応器に、室温にてジクロロメタン30部に溶解したジクロロ

(1,5-シクロオクタジエン)パラジウム0.043部添加した。続いて、ジクロロメタン10部に溶解したテトラメチルスズ0.027部を添加した後、ジクロロメタン10部に溶解したトリフェニルホスフィン0.040部を加えた。次にシクロヘキサン200部に溶解し

たジシクロペンタジエン(DCP)6部と2-ノルボルネン(NB)10部を加えた。最後に24.4wt%エチルアルミニウムジクロリド/シクロヘキサン溶液7.8部を添加して50℃で重合反応を行った。2時間反応後、重合反応液を多量のイソプロパノールに注いでポリマーを完全に析出させ、濾別洗浄後、80℃で40時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は15.2で、分子量(ポリスチレン換算)は、 $M_n=24,500$ 、 $M_w=62,100$ であった。重合体中のDCP/NB組成比は、28/72(モル/モル)であった。

【0063】[比較例2]Pd(Ph)(I)(PPh₃)₂を、Pd(Cl)₂(PPh₃)₂に代えた以外は実施例1と同様にして重合を行った。重合体は得られなかった。

【0064】[比較例3]Pd(Ph)(I)(PPh₃)₂をPd(Cl)₂(PPh₃)₂に代え、ジシクロペンタジエン(DCP)10.0部と2-ヘキシル-5-ノルボルネン(HNB)13.5部をジシクロペンタジエン(DCP)6部と2-ノルボルネン(NB)10部に代えた以外は、実施例1と同様にして重合した。得られた重合体の収量は0.5部で、分子量(ポリスチレン換算)は、 $M_n=4,200$ 、 $M_w=14,600$ であった。重合体中のDCP/NB組成比は、1/99(モル/モル)であった。

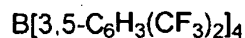
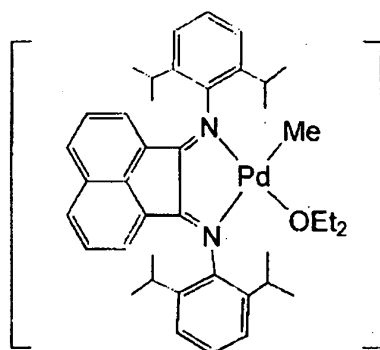
【0065】[比較例4][Pd(Ph)(I)(PPh₃)₂]を[Pd(CH₃CN)₄][BF₄]₂に代えて、ルイス酸であるメチルアルミノキサン/トルエン溶液を添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして重合を行った。重合体は得られなかった。

【0066】[比較例5][Pd(Ph)(I)(PPh₃)₂]0.1部を[Pd(CH₃CN)₄][BF₄]₂0.14部に代えて、メチルアルミノキサン/トルエン溶液を添加しなかったこととジシクロペンタジエン(DCP)10.0部と2-ヘキシル-5-ノルボルネン(HNB)13.5部をジシクロペンタジエン(DCP)6部と2-ノルボルネン(NB)10部に代えた以外は、実施例1と同様にして重合した。得られた重合体の収量は0.8部で、分子量(ポリスチレン換算)は、 $M_n=6,100$ 、 $M_w=21,100$ であった。重合体中のDCP/NB組成比は、1/9.9(モル/モル)であった。

【0067】[比較例6][Pd(Ph)(I)(PPh₃)₂]0.1部を一般式(4)

【0068】

【化4】



(4)

【0069】で示される2座配位子を有するパラジウム化合物1. 0部に代えたこととジシクロペンタジエン(DCP)10. 0部と2-ヘキシル-5-ノルボルネン(HNB)13. 5部をジシクロペンタジエン(DCP)6部と2-ノルボルネン(NB)10部に代えた以外は、実施例1と同様にして重合した。重合体は得られなかった。

【0070】

【発明の効果】本発明によれば、ノルボルネン環以外に炭素-炭素不飽和結合を有するノルボルネン系単量体(a)を、2-ノルボルネンなどのそれ以外のノルボルネン系単量体と同様に高活性で付加重合することができる。また、本発明によれば、ノルボルネン環以外に炭素-炭素不飽和結合を有するノルボルネン系単量体(a)を任意の割合で共重合して新規なノルボルネン系付加共重合体が得られる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J028 AA01A AB00A AC04A AC05A

AC06A AC07A AC14A AC15A

AC45A AC48A BA00A BA01A

BA01B BA02A BB00A BB00B

BB01A BB01B BC01A BC05A

BC06A BC09A BC15A BC16A

BC16B BC17A BC17B BC19A

BC19B BC24B BC25B CA02C

CA04A CA17B CA17C CA19B

CA19C CA22B CA22C CA23A

CA32A CB21A CB27A CB42A

CB62A CB66A CB68A CB74A

CB83A CB84A CB87A CB88A

CB95B CB95C EA01 EB02

EB04 EB05 EB07 EB09 EB10

EB17 EB18 EB26 FA01 FA02

FA07 FA09 GA01 GA03

4J100 AK31Q AR09Q AR11Q AR22P

AS15P AU21P BA03Q BA04Q

BA05Q BA06Q BA16Q BA20Q

BA40Q BA72Q BA77Q BB01Q

BB03Q BC43Q BC66Q CA04